

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-084887

(43)Date of publication of application : 25.03.1994

(51)Int.Cl.

H01L 21/316

H01L 21/02

H01L 21/31

(21)Application number : 04-238344

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing :

07.09.1992

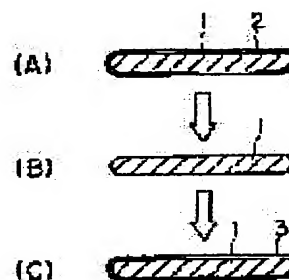
(72)Inventor : HIRATSUKA HACHIRO

## (54) METHOD AND DEVICE FOR FORMATION OF PROTECTION FILM OF SEMICONDUCTOR WAFER

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To enable film thickness control of angstrom order with high cleanliness by putting a treatment semiconductor wafer in gas phase or liquid phase containing oxygen and by casting ultraviolet ray with main light emission spectrum of a specified wavelength on gas phase or liquid phase while a surface of the treatment semiconductor wafer is held in a fixed clean state.

**CONSTITUTION:** A contaminated layer 2 of a wafer 1 is removed by various chemicals and a surface thereof is cleaned. The wafer 1 is then put in gas phase or liquid phase containing oxygen, and ultraviolet ray having main light emission spectrum in 184.9nm and 253.7nm is immediately cast to form an oxide film 3 which becomes a protection film on a surface of the wafer 1 in a short time. The contaminant-free pure oxide film 3 within a range of refraction factor of  $1.45 \pm 0.02$  can be acquired by the oxidation treatment under high cleanliness conditions. Thereby, an oxide film which enables film thickness control of angstrom order (3 to 50 $\text{\AA}$ ;) with high cleanliness can be formed on a wafer surface.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application]

other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-84887

(43) 公開日 平成6年(1994)3月25日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/316	S	7352-4M		
	U	7352-4M		
21/02	B			
21/31	A			

審査請求 未請求 請求項の数11(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平4-238344

(22) 出願日 平成4年(1992)9月7日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 平塚 八郎

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会  
社東芝堀川町工場内

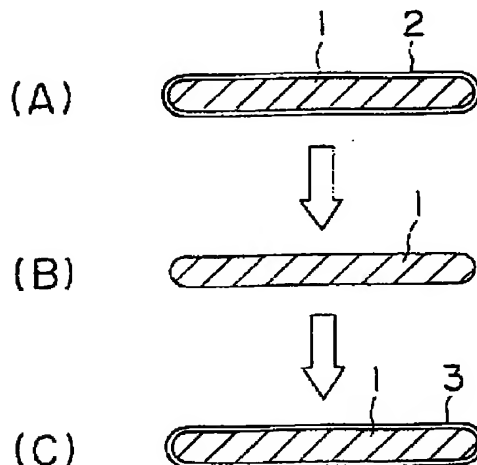
(74) 代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外3名)

(54) 【発明の名称】 半導体ウェーハの保護膜形成方法及び同装置

(57) 【要約】

【構成】 ウェーハ1の汚染層2を各種薬液で除去し、表面を清浄化する。その後、ウェーハ1を酸素含有の気相又は液相中に置き、直ちに184.9nm及び253.7nmに主発光スペクトルを持つ紫外光を照射することで、ウェーハ1表面に保護膜となる酸化膜3を短時間で形成する。この高洗浄度条件での酸化処理により、汚染物フリーで屈折率1.45±0.02の範囲内の純粋な酸化膜が得られる。

【効果】 表面安定度高く、外部環境からの汚染付着率を低くするウェーハ表面保護膜が得られる。紫外線光源として身近な光源を利用できる。通常プロセス中のウェーハ地肌露出工程直後への導入により露出部の選択的洗浄や保護膜形成が可能となり、ウェーハをプロセス内滞留時の汚染から保護することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】被処理半導体ウェーハ表面上の汚染層を除去して該被処理半導体ウェーハ表面を清浄化する表面清浄化工程と、

その後、前記被処理半導体ウェーハを酸素含有の気相または液相中に置き、該被処理半導体ウェーハ表面が一定の清浄状態に維持されている間に、184.9nm及び253.7nmに主発光スペクトルを持つ紫外光を前記気相または液相に照射することにより、前記被処理半導体ウェーハの表面に保護膜としての酸化膜を形成する酸化膜形成工程とを含んでいる半導体ウェーハの保護膜形成方法。

【請求項2】表面清浄化工程は、アンモニア水及び過酸化水素水による洗浄処理によって被処理半導体ウェーハ表面上の有機物及び硫化物を除去する工程を含んでいることを特徴とする請求項1記載の半導体ウェーハの保護膜形成方法。

【請求項3】表面清浄化工程は、塩酸及び過酸化水素水による洗浄処理によって被処理半導体ウェーハ表面上の金属イオンを除去する工程を含んでいることを特徴とする請求項1、2のうちいずれか1項記載の半導体ウェーハの保護膜形成方法。

【請求項4】表面清浄化工程は、希弗酸あるいは水素による洗浄処理によって被処理半導体ウェーハ表面上の自然酸化膜を除去する工程を含んでいることを特徴とする請求項1～3のうちいずれか1項記載の半導体ウェーハの保護膜形成方法。

【請求項5】表面清浄化工程は、洗浄処理の後に、TOC成分が5ppb以下で、かつ溶存酸素が50ppb以下の超純水によるすすぎ洗浄工程を含んでいることを特徴とする請求項1～4のうちいずれか1項記載の半導体ウェーハの保護膜形成方法。

【請求項6】酸化膜形成工程は、紫外線照射を、純水、蒸留水、過酸化水素水、オゾンガス添加水の少なくともひとつの液相中で行い、その後、該被処理半導体ウェーハをスピンドライあるいは窒素吹付けにより乾燥させることを特徴とする請求項1～5のうちいずれか1項記載の半導体ウェーハの保護膜形成方法。

【請求項7】酸化膜形成工程は、被処理半導体ウェーハを窒素吹付けにより乾燥させ、続いて紫外線照射を酸素雰囲気中で行うことを特徴とする請求項1～5のうちいずれか1項記載の半導体ウェーハの保護膜形成方法。

【請求項8】紫外線照射を800°C以内の加熱雰囲気中で行うことを特徴とする請求項7記載の半導体ウェーハの保護膜形成方法。

【請求項9】被処理半導体ウェーハが収容され、その収容室内に連通する流体導入口及び流体排出口を有する処理容器と、

複数の流体導入路と、

該複数の流体導入路を前記処理容器の流体導入口へ選択的に連通させる流体導入路切換え手段と、

前記収容室内に184.9nm及び253.7nmの主発光スペクトルを持つ紫外光を照射可能な紫外光照射手段とを備えている半導体ウェーハの保護膜形成装置。

【請求項10】紫外光照射手段は、処理容器を石英製のものとし、その外周に紫外線ランプを配設することにより構成されている請求項9記載の半導体ウェーハの保護膜形成装置。

【請求項11】処理容器の収容室内を加熱するヒータを備えていることを特徴とする請求項9、10のうちいずれか1項記載の半導体装置の保護膜形成装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は半導体ウェーハの保護膜形成方法及び同装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】半導体装置の高い表面安定度を得るには、その基板材料となる半導体ウェーハの表面を汚染から保護する必要があり、その対策として、近年、清浄度が高く、かつオングストロームオーダーの薄膜からなる保護膜をウェーハ表面に被着しておくことが研究されている。

【0003】しかし、そのような保護膜の形成技術として、今だ望ましいものが見出だされておらず、そのため薄膜によるウェーハ表面保護の実現が遅れている実情にある。

【0004】因みに、従来、考えられているウェーハ表面への保護膜形成技術には、ウェーハ表面に熱酸化膜を形成するもの、ウェーハ表面にゴム系樹脂膜ないしはシリケートガラスを塗布するもの、プラスチックフィルムを貼着するものなどがある。

【0005】しかし、熱酸化膜を形成する技術の場合、ウェーハに対し高温(1000°C以上)の熱プロセスを必要とするため、その熱プロセスの際にウェーハの変質や汚染があり、薄く高清浄度の保護膜形成は不可能なものである。

【0006】また、ゴム系樹脂、シリケートガラス、プラスチックフィルム等の被着の場合には、その塗布・剥離が非常に面倒で、それらの膜によってウェーハ表面が逆汚染されるという問題がある。さらに、これらもまた、膜厚をオングストロームオーダーにコントロールするのは困難なものである。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】以上のように、従来にあっては、半導体ウェーハ表面への保護膜形成技術として良好なものが存在せず、ウェーハ表面の薄膜による保護が実現困難な状態にある。

【0008】本発明は上記実情に鑑みてなされたもの

で、その目的するところは高洗浄度でオングストロームオーダーの膜厚制御が可能な半導体ウェーハの保護膜形成方法及び同装置を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の半導体ウェーハの保護膜形成方法は、被処理半導体ウェーハ表面上の汚染層を薬液洗浄により除去して該被処理半導体ウェーハ表面を清浄化する表面清浄化工程と、その後、上記被処理半導体ウェーハを酸素含有の気相または液相中に置き、被処理半導体ウェーハ表面が一定の清浄状態に維持されている間に、184.9nm及び253.7nmに主発光スペクトルを持つ紫外光を気相または液相に照射することにより、被処理半導体ウェーハの表面に保護膜としての酸化膜を形成する酸化膜形成工程とを含んでいることを特徴とする。

【0010】このような本発明の保護膜形成プロセスは、通常のプロセスとは独立させて設け、ウェーハを通常のプロセスに乗せる前に予め保護膜を付けておくようにすることができる。その他、本発明のプロセスは、通常のプロセス内でウェーハの地肌が露出する工程があれば、その直後に導入することができる。

【0011】表面清浄化工程は、アンモニア水及び過酸化水素水による洗浄処理によって被処理半導体ウェーハ表面上の有機物及び硫化物を除去する工程、塩酸及び過酸化水素水による洗浄処理によって被処理半導体ウェーハ表面上の金属イオンを除去する工程、希弗酸による洗浄処理によって被処理半導体ウェーハ表面上の自然酸化膜を除去する工程、薬液による洗浄処理の後に、T O C成分が5ppb以下で、かつ溶存酸素が50ppb以下の超純水によるすすぎ洗浄工程等を含むことが可能である。

【0012】酸化膜形成工程は、紫外線照射を、純水、蒸留水、過酸化水素水、オゾンガス添加水の少なくともひとつの液相中で行い、その後、この被処理半導体ウェーハをスピンドライあるいは窒素吹付けにより乾燥させることによって実現することができる。

【0013】あるいは、酸化膜形成工程は、被処理半導体ウェーハを窒素吹付けにより乾燥させ、続いてこの紫外線照射を酸素雰囲気中で行うことによっても実現することができる。

【0014】この場合において、紫外線照射を800°Cまでの加熱雰囲気中で行うこともできる。

【0015】次に、本発明の半導体ウェーハの保護膜形成装置は、被処理半導体ウェーハが収容され、その収容室内に連通する流体導入口及び流体排出口を有する処理容器と、複数の流体導入路と、この複数の流体導入路を上記処理容器の流体導入口へ選択的に連通させる流体導入路切換え手段と、上記収容室内に184.9nm及び253.7nmの主発光スペクトルを持つ紫外光を照射可能な紫外光照射手段とを備えていることを特徴とす

る。

【0016】紫外光照射手段は、処理容器を石英製のものとし、その外周に紫外線ランプを配設することによって構成することができる。

【0017】さらに、本発明の保護膜形成装置は、処理容器の収容室内を加熱するヒータを備える構成とすることができる。

【0018】

【作用】本発明は、ウェーハ表面上の汚染層を薬液洗浄により除去して清浄化した後、この清浄度が極力失われないうちに、酸素を含む気相または液相中で、184.9nm及び253.7nmに主発光スペクトルを持つ紫外光を照射することで、オゾンを生じ・分解させ、その発生・分解の際に生ずる原子状活性酸素の酸化作用を利用してウェーハ表面に酸化膜を形成するようにしたので、高洗浄度でオングストロームオーダー（1オングストローム～50オングストローム）の膜厚コントロールが可能な酸化膜をウェーハ表面に形成することができる。なお、望ましい厚さは3オングストローム程度である。

【0019】因みに、本発明に従って表面に保護膜を形成したウェーハと、従来の保護膜無しのウェーハとをクラス10000のクリーンルーム内に1か月間放置し、両者における気中陰イオン成分の付着量を比較した結果、本発明の保護膜付ウェーハは従来の保護膜無ウェーハに対し一桁低い値を示した。

【0020】また、本発明で使用する紫外線は、低圧水銀灯の発光スペクトルに相当し、よって身近な光源を利用することが可能となる。

【0021】さらに、本発明の保護膜形成プロセスは通常のウェーハプロセス中におけるウェーハの地肌露出工程の直後に導入することができ、この場合、ウェーハの地肌露出部の選択的なクリーニングや保護膜形成が可能となり、ウェーハをプロセス内滞留時の環境からの表面汚染から保護することが可能となる。

【0022】

【実施例】以下に本発明の実施例について図面を参照しつつ説明する。

【0023】図1(a)～(c)は本発明の一実施例に係る保護膜形成プロセスの概要を示すものである。

【0024】それらのうち図1(a)は保護膜形成前の状態を示すもので、1は保護膜形成前S i（シリコン）ウェーハであり、このウェーハ1の表面には、自然酸化膜、酸化物、硫化物、有機物、金属、水分などを含む数10オングストローム～数100オングストロームの汚染層2が存在している。

【0025】まず、図1(b)に示すように、この汚染層2を各種薬液で除去し、ウェーハ1表面を清浄化する。例えば、最初にNH<sub>4</sub>OH（アンモニア水）+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>（過酸化水素水）による洗浄処理によってウェーハ1表面上の有機物及び硫化物を除去し、次いで、HCl

(塩酸) +  $H_2O_2$  による洗浄処理でウェーハ1表面上の金属イオンを除去し、続いてHF(弗酸) +  $H_2O$  (純水)、すなわち希弗酸液(ガス)あるいは水素ガスによる洗浄処理によってウェーハ1表面上の自然酸化膜を除去し、最後に、TOC(全有機炭素)成分が5ppb以下で、かつ溶存酸素が50ppb以下の超純水によるすすぎ洗浄を行うことにより、ウェーハ1の表面を高洗浄度状態とする。

【0026】この清浄化工程の次に、ウェーハ1を酸素含有の気相または液相中に置き、ウェーハ1表面が一定の清浄状態に維持されている間に、184.9nm及び253.7nmに主発光スペクトルを持つ紫外光をその気相または液相に照射することにより、図1(c)に示すようにウェーハ1の表面に保護膜としての酸化膜3を形成する。

【0027】ここで、図3は、上記清浄化工程後のウェーハ1をクラス1000のクリーンルーム内に放置したときの放置時間とウェーハ1表面への炭素付着量との関係を示したものである。この図が示しているように、放置時間が10分以上になると炭素付着量が急激に増加することから、ウェーハ1は清浄化工程後できれば5分以内に次の酸化膜形成工程を終わらせるのが望ましい。

【0028】上記酸素を含む気相あるいは液相中の紫外線照射は、この酸化時間短縮に大きく寄与することとなる。

【0029】すなわち、酸素は200nm以下の極短波長光を吸収して原子状活性酸素及びオゾンが発生し、また、オゾンに255nm近傍の紫外線を吸収して分解し、原子状活性酸素及び酸素が発生することが知られている。図4は後者のデータを示すもので、これはHartleyの吸収スペクトルと呼ばれるものである。そして、このようにして発生される原子状活性酸素は非常に強力な酸化剤となる。

【0030】本発明では、酸素を含む気相または液相中に184.9nm及び253.7nmに主発光スペクトルを持つ紫外光を照射することで、オゾンが発生・分解させ、その発生・分解の際に生ずる原子状活性酸素の酸化作用を利用してウェーハ1表面に酸化膜を形成するようにしたので、短時間で酸化膜をウェーハ1表面に形成することができることとなる。

【0031】この酸化膜形成工程は、紫外線照射を気相で行うか、液相で行うかによって具体的な実現手段が異なってくる。

【0032】まず、紫外線照射を液相中で行う場合には、ウェーハ1を、純水、蒸留水、過酸化水素水、オゾンガス添加水のうちのいずれか、あるいは混合液中に置いて、清浄化工程でのウェーハ1のすすぎ洗浄に引き続いて直ちに行う。その後、このウェーハ1をスピンドライあるいは $N_2$ ブロー(窒素吹付け)により乾燥させることになる。なお、特に純水を使用した場合、5分間以

上の紫外線照射で3オングストローム以上の酸化膜を形成することができる。

【0033】次に、当該紫外線照射を気相中で行う場合、すすぎ洗浄後のウェーハ1を $N_2$ ブローにより乾燥させ、続いて紫外線照射を酸素雰囲気中で行うこととなる。この場合、紫外線照射を800°C以内の加熱雰囲気中で行うことにより、酸化速度を上げることができる。この加熱処理を行わないで酸素雰囲気へ紫外線照射を行う場合、3分間以上の紫外線照射で3オングストローム以上の酸化膜厚を得られ、加熱処理を併用すればそれより短い時間で同等の酸化膜厚が得られることとなる。

【0034】このような高洗浄度条件での酸化処理により、酸化膜3としては、メタルフリー、カーボンフリー、パーティクルフリーの屈折率が $1.45 \pm 0.02$ の範囲内の純粋な酸化膜が得られ、表面安定度が高く、外部環境からの汚染付着率も低い。

【0035】図5は、このようにして表面に保護膜を形成したウェーハと、従来の保護膜無しのウェーハとをクラス10000のクリーンルーム内に1か月間放置し、両者における気中陰イオン成分の付着量を比較した結果を示すものである。この図から明らかなように、本発明の保護膜付ウェーハは従来の保護膜無ウェーハに対し一桁低い値を示している。

【0036】また、本実施例で使用する紫外線は、低圧水銀灯の発光スペクトルに相当し、よって身近な光源を利用することが可能となる。

【0037】さらに、本実施例の保護膜形成プロセスは通常のウェーハプロセス中におけるウェーハの地肌露出工程の直後に導入することができ、この場合、ウェーハの地肌露出部の選択的なクリーニングや保護膜形成が可能となり、ウェーハをプロセス内滞留時の環境からの表面汚染から保護することが可能となる。

【0038】次に、図2は本発明の半導体ウェーハの保護膜形成装置の構造を示すものである。

【0039】この図において、まず、4は $N_2$ パージされたランプハウスであり、このランプハウス4内の中央部には処理容器5が配置されており、ウェーハ1はその内部の処理室に収容される。この処理容器5は石英からなり、ランプハウス4内にはその処理容器5の外周から処理室内へ上記主発光スペクトルを持つ紫外線を照射する紫外線ランプ6が配設され、この紫外線ランプ6の外周にはヒータ7が配設されている。このヒータ7は処理容器5内の処理室を加熱するためのものである。

【0040】この処理容器5には収容室内に連通する流体導入口8と流体排出口9とが形成されている。流体導入口8には切換えバルブ10を介して酸化処理液導入管11と洗浄液導入管12とガス導入管13とが接続され、これらが選択的に処理室内に連通され、導入管11～13のいずれかから供給される流体は流体導入口8を

通って処理容器5の室内へ入り、反対側に位置する流体排出口9から排出される。

【0041】このような装置を用いると、前述した保護膜形成プロセスを良好に実行することができる。

【0042】まず、ウェーハ1を処理室内に設置した後、切換えバルブ10を洗浄液導入管12側に設定し、前述したような手順で、順次、各種薬液を処理室内へ供給する。これにより、薬液の導入口8から排出口9へ向かう流れによりウェーハ1は洗浄される。この薬液による洗浄の後、切換えバルブ10を酸化処理液導入管11側に設定し、処理室内へ上記超純水を供給してウェーハ1のすすぎ洗浄を行う。

【0043】続いて、液相での紫外線照射を行う場合には、切換えバルブ10をそのまま上記純水等を供給しながら直ちに紫外線ランプ6を点灯させ、ウェーハ1の表面に酸化膜3を形成する。その後、切換えバルブ10をガス導入管13側へ設定し、N<sub>2</sub>ガスを処理室内へ導入し、ウェーハ1を乾燥させることとなる。

【0044】また、気相での紫外線照射を行う場合には、すすぎ洗浄の後、直ちに切換えバルブ10をガス導入管13側へ設定し、N<sub>2</sub>ガスを処理室内へ導入してウェーハ1を乾燥させる。その後、速やかにガス導入管13から酸素を供給しつつ紫外線ランプ6を点灯させ、酸化膜3を形成する。このとき、ヒータ7を同時に通電し、800°C程度に処理室内を急速加熱して酸化を速めるようにしても良い。

【0045】さらに、不活性ガスは上記N<sub>2</sub>に限定されずArでもよい。

【0046】

【発明の効果】以上説明したように本発明は、ウェーハ表面上の汚染層を薬液洗浄により除去して清浄化した後、この清浄度が極力失われないうちに、酸素を含む気相または液相中で、184.9nm及び253.7nmに主発光スペクトルを持つ紫外光を照射することで、オゾンが発生・分解させ、その発生・分解の際に生ずる原子状活性酸素の酸化作用を利用してウェーハ表面に酸化膜を形成するようにしたので、高清浄度でオングストロームオーダ（3オングストローム～50オングストローム）の膜厚コントロールが可能な酸化膜をウェーハ表面に形成することができ、表面安定度が高く、外部からの汚染を受けにくいウェーハが得られることとなる。

【0047】因みに、本発明に従って表面に保護膜を形成したウェーハと、従来の保護膜無しのウェーハとをク

ラス10000のクリーンルーム内に1か月間放置し、両者における気中陰イオン成分の付着量を比較した結果、本発明の保護膜付ウェーハは従来の保護膜無ウェーハに対し一桁低い値を示した。

【0048】また、本発明で使用する紫外線は、低圧水銀灯の発光スペクトルに相当し、よって身近な光源を利用することが可能となる。

【0049】さらに、本発明の保護膜形成プロセスは通常のウェーハプロセス中におけるウェーハの地肌露出工程の直後に導入することができ、この場合、ウェーハの地肌露出部の選択的なクリーニングや保護膜形成が可能となり、ウェーハをプロセス内滞留時の環境からの表面汚染から保護することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例に係る半導体ウェーハの保護膜形成プロセスの概要を示す工程別断面図。

【図2】本発明の一実施例に係る半導体ウェーハの保護膜形成装置の構造を示す断面図。

【図3】清浄化工程後のウェーハをクラス100のクリーンルーム内に放置する実験を行ったときの放置時間とウェーハへの炭素付着量との関係を示すグラフ。

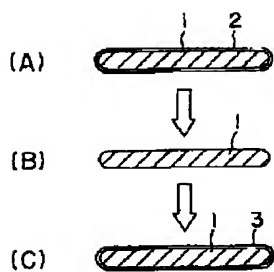
【図4】オゾンの紫外線吸収スペクトル（Hartleyの吸収スペクトル）を示すグラフ。

【図5】本発明に従って表面に保護膜を形成したウェーハと、従来の保護膜無しのウェーハとをクラス10000のクリーンルーム内に1か月間放置した結果として両者における気中陰イオン成分の付着量を比較して示すグラフ。

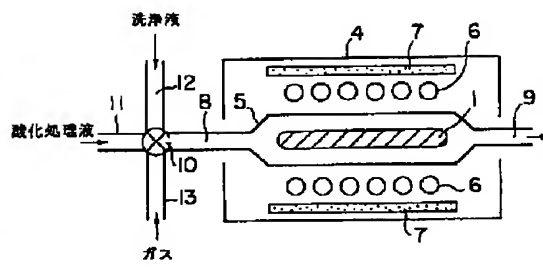
【符号の説明】

- 1 被処理S iウェーハ
- 2 汚染層
- 3 酸化膜（保護膜）
- 4 ランプハウス
- 5 処理容器
- 6 紫外線ランプ
- 7 ヒータ
- 8 流体導入口
- 9 流体排出口
- 10 切換えバルブ
- 11 酸化処理液導入管
- 12 洗浄液導入管
- 13 ガス導入管

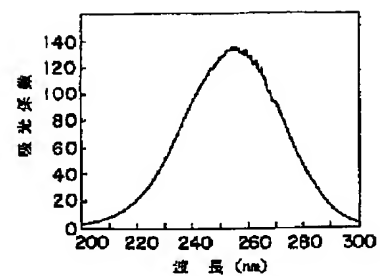
【図1】



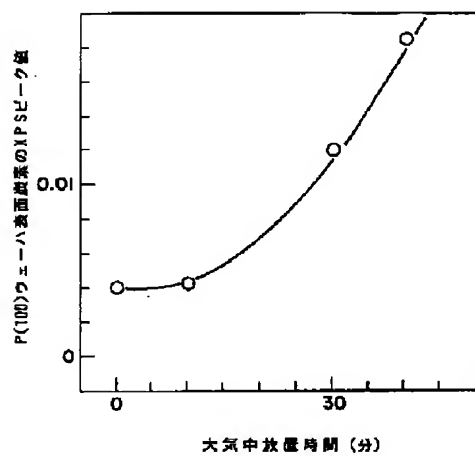
【図2】



【図4】



【図3】



【図5】

